



1/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009566060 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 93-259608/199333

XRAM Acc No: C93-115278

XRPX Acc No: N93-199733

Catalytic nitrogen oxide(s) redn. appts. for vehicles - comprises flow mixer urea evaporator hydrolysis catalyst, for exhaust gas treatment

Patent Assignee: MAN NUTZFAHRZEUGE AG (MAUG )

Inventor: JACOB E; KREUTMAIR J

Number of Countries: 015 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 4203807	A1	19930812	DE 4203807	A	19920210	B01D-053/34	199333 B
EP 555746	A1	19930818	EP 93101624	A	19930203	B01D-053/36	199333
CZ 9300389	A3	19940914	CZ 93389	A	19930310	B01D-053/34	199439 N
HU 66330	T	19941128	HU 93592	A	19930304	F01N-003/08	199502 N
SK 9300246	A3	19941109	SK 93246	A	19930326	B01J-038/12	199503 N
EP 555746	B1	19970910	EP 93101624	A	19930203	B01D-053/56	199741
DE 59307293	G	19971016	DE 507293	A	19930203	B01D-053/56	199747
			EP 93101624	A	19930203		
HU 216397	B	19990628	HU 93592	A	19930304	F01N-003/08	199931 N

Priority Applications (No Type Date): DE 4203807 A 19920210; CZ 93389 A 19930310; HU 93592 A 19930304; SK 93246 A 19930326

Cited Patents: DE 3729994; DE 3830045; DE 4032085; DE 4038054; EP 468919; US 3716344; WO 9202291

Patent Details:

Patent	Kind	Lan Pg	Filing Notes	Application	Patent
DE 4203807	A1	11	Add to		DE 4038054
EP 555746	A1	G	13		
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE					
EP 555746	B1	G	13		
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE					
DE 59307293	G		Based on		EP 555746
HU 216397	B		Previous Publ.		HU 66330

Abstract (Basic): DE 4203807 A

The appts. has a redn. catalyst (5), in an oxygen-contg. exhaust gas pipe, and an urea container (7) connected to a spray nozzle (9) for finely spraying urea soln. onto an evaporator (3).

The evaporator (3) is in the form of a flow mixer.

Pref. the flow mixer acts as a hydrolysis catalyst comprising a support structure coated with a 90-10:10-90 wt. ratio mixt. of Al2O3 and TiO2, SiO2, ZrO2 and/or H-zeolite.

ADVANTAGE - Vehicle space requirement for the exhaust gas treatment appts. (comprising evaporator, hydrolyser and SCR catalyst) is reduced and quantitative (more than 99.9%) decompnsn. of urea into NH3 and CO2 is ensured to avoid urea deposition of the catalyst inlet, fouling of the SCR catalyst and emission of urea and urea-generated particles (e.g. cyanuric acid).

Dwg.1/7

Title Terms: CATALYST; NITROGEN; OXIDE; REDUCE; APPARATUS; VEHICLE; COMPRISE; FLOW; MIX; UREA; EVAPORATION; HYDROLYSIS; CATALYST; EXHAUST; GAS; TREAT

Derwent Class: E36; J01; Q51

International Patent Class (Main): B01D-053/34; B01D-053/36; B01D-053/56; B01J-038/12; F01N-003/08

International Patent Class (Additional): B01J-008/06; B01J-037/16; F01N-003/20; F01N-003/28

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 555 746 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
10.09.1997 Patentblatt 1997/37

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B01D 53/56

(21) Anmeldenummer: 93101624.0

(22) Anmeldetag: 03.02.1993

### (54) Vorrichtung zur katalytischen NOx-Reduktion

Device for catalytic NOx reduction

Dispositif pour la réduction catalytique de NOx

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 10.02.1992 DE 4203807

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.08.1993 Patentblatt 1993/33

(73) Patentinhaber:  
MAN Nutzfahrzeuge Aktiengesellschaft  
80976 München (DE)

(72) Erfinder:  
• Jacob, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.  
W-8132 Tutzing (DE)  
• Kreutmair, Josef, Dipl.-Ing. (FH)  
W-8068 Pfaffenhofen (DE)

### (56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 468 919	WO-A-92/02291
DE-A- 3 729 994	DE-A- 3 830 045
DE-A- 4 032 085	DE-A- 4 038 054
US-A- 3 716 344	

PTO 2003-3868

S.T.I.C. Translations Branch

EP 0 555 746 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur katalytischen NO<sub>x</sub>-Reduktion.

Nachfolgend wird auf die der Erfindung zugrunde liegende Problematik und auf den Stand der Technik eingegan-

gen.

Die Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel für die selektive, katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Abgasen ist in der EP 0 487 886 B1 der Anmelderin, Priorität vom 29.11.1990, Veröffentlichungstag 03.06.92, beschrieben. Die Zeitschrift, SAE paper 900 496 (1990), Seiten 13 bis 19, beschreibt ähnliche Verwendungen.

Mit dem Harnstoff wird die Verwendung des giftigen und intensiv riechenden Ammoniaks und damit die Mitführung von Ammoniak bei Kraftfahrzeugen und die Lagerung von Ammoniak, die entsprechende Sicherheitsvorkehrungen erfordern, vermieden.

Bekannterweise wird die Harnstofflösung, unter Umständen vorgewärmt, direkt in die Abgasleitung vor dem Reduktionskatalysator (SCR-Katalysator) eingesprührt. Bei dieser Verfahrensweise bilden sich unerwünschte Reaktionsprodukte. Bei der Harnstoff-Thermolyse zersetzt sich der Harnstoff unter Gasentwicklung (NH<sub>3</sub>, HNCO) zur unschmelzbaren Cyanursäure (Cns) und anderen festen Produkten, wenn es über den Schmelzpunkt (133°C) erhitzt wird. Harnstoff sublimiert beim Erhitzen auf 130° bis 205°C unter teilweiser Zersetzung zu NH<sub>3</sub> und der reaktiven Isocyanursäure, HNCO. Im Rückstand verbleiben Biuret, Cns und Ammelid. Die Bildung von Cns, Ammelid und anderen Stoffen ist für eine Vergasung des Harnstoffs sehr hinderlich, da aus dem festen Harnstoff zunächst flüssiger Harnstoff, dann jedoch wieder feste, unschmelzbare Stoffe entstehen.

Gemäß der EP 0487 886 B1 wird dem dadurch Rechnung getragen, daß die Harnstofflösung mittels einer Sprühdüse auf einen Hydrolysekatalysator fein versprüht wird. Damit wird erreicht, daß eine quantitative Umwandlung des Harnstoffs durch Hydrolyse zu NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> über den für das SCR-Verfahren wichtigen Temperaturbereich von 180° bis 550°C ermöglicht wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Vorrichtung gemäß EP 0 487 886 B1 dahingehend weiter zu entwickeln, daß eine für den Fahrzeugeinbau notwendige Verringerung des Raumbedarfs der Abgasnachbehandlungseinrichtung erfolgen muß, wobei die quantitative Umsetzung des Harnstoffs zu NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> sicherzustellen ist.

Unter quantitativer Umsetzung ist ein Wirkungsgrad von >99,9% zu verstehen, um ein nennenswertes Auftreten folgender unerwünschter Nebeneffekte zu vermeiden:

- Harnstoffablagerungen am Katalysatoreintritt,
- Beläge auf dem nachgeschalteten SCR-Katalysator (unkontrollierbare Speichereffekte); Polymerbeläge, gebildet aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen,
- Schlupf von Harnstoff und harnstoffgenerierten Partikeln (Cyanursäure u. a.),
- Bildung von Isocyanursäure, HNCO.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst.

Durch den erfindungsgemäßen Verdampfer, der Strömungsmischer und Hydrolysegerät als eine Baueinheit ist, wird ein Wirkungsgrad von mindestens 99,9% erreicht und damit das Auftreten der oben aufgelisteten Nebeneffekte vermieden. Dabei ist die Baugröße des Verdampfers fahrzeuggeeignet.

Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung ist der Verdampfer mit dünnen, nicht geradlinigen Kanälen ausgestattet, die über Slitze oder kleine Öffnungen untereinander in strömungstechnischer Verbindung stehen. Durch diese Ausbildung wird der aus der Düse kommende Harnstofflösungsnebel in eine Vielzahl von Strömungsfäden aufgeteilt, die innerhalb des Verdampfers umgelenkt, teilweise zusammengeführt und wieder getrennt werden. Auf die Weise wird sichergestellt, daß der Harnstofflösungsnebel möglichst rasch in Kontakt mit der wärmeübertragenden Wandung der Kanäle kommt. Durch die Verbindungen zwischen Kanälen sind auch Teilquerströmungen möglich, die durch Druckunterschiede innerhalb von benachbarten Kanälen verursacht werden. Die Querströmungen sorgen für eine gleichmäßige Verteilung des Nebel- bzw. Dampfstromes auf den gesamten Querschnitt des Verdampfers und des anschließenden SCR-Katalysators.

Aus der EP-A-0 468 919 ist zwar ein Mischer für Gasströmungen vorgesehen, der jedoch nicht mit einer katalytisch aktiven Beschichtung gecoat ist.

Durch die vorbeschriebene Ausgestaltung des Verdampfers gemäß der Erfindung wird erfolgreich verhindert, daß Tröpfchen der Harnstofflösung durch den Verdampfer schlüpfen.

Der Trägerkörper des Verdampfers besteht vorzugsweise aus Metall mit hoher Wärmeleitfähigkeit, wobei die Kanäle durch sehr dünne Metallwandungen voneinander getrennt sind, die Slitze oder Bohrungen für die Querströmungen aufweisen. Die Metallwandungen erlauben eine rasche Wärmezufuhr zum Auftreffpunkt eines Lösungströpfchens und damit zur Verdampfung der Tröpfchen. Coldspots, wie sie bei Keramik auftreten, werden vermieden.

Der Verdampfer läßt sich vorzugsweise aus einer entsprechend profilierten, dünnen Metallfolie herstellen, die außerdem Slitze oder Bohrungen aufweist. Die Folie wird dann spiralförmig zur Bildung des Trägerkörpers des Ver-

dampfers aufgerollt und von einem zylindrischen Mantel umgeben. Die Profile sind so gestaltet, daß sie nach dem Aufrollen im wesentlichen axialgerichtete Kanäle bilden, die aber nicht geradlinig verlaufen, sondern Umlenkungen aufweisen, die möglichst in kurzen Abständen, in etwa alle 5 .- 10 mm, erfolgen.

Die Kanäle sowie die Slitze oder Bohrungen haben vorzugsweise Durchmesser im Bereich von wenigen Millimetern, insbesondere etwa zwischen 1 bis 2 mm.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung sind die Kanalwandungen des Trägerkörpers des Verdampfers mit einem aktiven, hochoberflächigen und offenporigen Material beschichtet. Eine derartige katalytisch aktive Beschichtung fängt die Lösungströpfchen auf und führt die gewünschte quantitative Umwandlung der Harnstofflösung in  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  herbei.

Um die Verdampfung/Hydrolyse ausreichend zu beschleunigen und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu inhibieren, werden sämtliche mit Harnstofflösungsnebel in Berührung kommenden Bauteile, insbesondere die Katalysatorträgerstruktur, mit feinteiligen anorganischen Oxiden beschichtet. Die anorganischen Oxide müssen bei Temperaturen bis zu 700°C gegenüber dem Abgas von Dieselmotoren resistent sein und ihre Porenstruktur muß über mehrere Tausend Betriebsstunden stabil bleiben. Es werden deshalb Abmischungen von Aluminiumoxid mit Titandioxid, Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid und/oder H-Zeolithen im Gewichtsverhältnis zwischen Aluminiumoxid und den anderen Oxiden von 90 : 10 bis 10 : 90 eingesetzt.

Die Verwendung von H-Zeolith-haltigen Metalloxidabmischungen verleiht dem Verdampfer eine zusätzliche Aktivität für die selektive, katalytische Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$  und erlaubt daher das Volumen des SCR-Katalysators um 10 bis 30% zu reduzieren. Als dieselasbestante H-Zeolithe haben sich H-Mordenit, H-ZSM<sub>5</sub> und dealumierte Si-

reiche Crack-Katalysatoren bewährt.

Die im Patentanspruch angeführten, feinteiligen Metalloxide sind besonders aktiv, jedoch können diesen noch folgende Trägerstoffe allein oder in Abmischung zugesetzt werden:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ , Aluminiumsilikat und weitere Zeolithe, wie dealumierte Crack-Katalysatoren.

Der Verdampfer ist in der Abgasleitung angeordnet, wo er in Strömungsrichtung vor dem Reduktionskatalysator fixiert wird. Das hat den Vorteil, daß die Wärme für die Verdampfung und Hydrolyse direkt aus dem Abgasstrom genutzt wird. Das Abgas, das dabei ebenfalls durch den Verdampfer strömt, sorgt für den Transport des Harnstofflösungsnebels. Der Verdampfer nimmt vorzugsweise den gesamten Querschnitt der Abgasleitung ein. Es ist aber auch möglich, den Verdampfer kleiner zu dimensionieren und ihn zusätzlich von einem Teilstrom der Abgase umströmen zu lassen, um damit eine Homogenisierung der Temperatur zu erreichen.

Zur Verhinderung von Reduktionsmittelschlupf kann in Strömungsrichtung nach dem Reduktionskatalysator noch ein Oxidationskatalysator vorgesehen werden. Der Verdampfer und die Katalysatoren sind in einem Gehäuse zusammengefaßt, in dem ferner mindestens ein Schalldämpfer integriert ist. Vorteilhaft ist es, wenn in der Abgasleitung vor der Vermischung von Abgas und Harnstofflösung bereits ein Schalldämpfer vorgesehen ist.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist einströmseitig vor dem Verdampfer eine Aufbereitungskammer angeordnet, die aus Leitblechen und einer Sprühdüse besteht und eine möglichst gleichmäßige Aufteilung des Harnstofflösungsnebels auf den Querschnitt des Verdampfers sicherstellt. Die Leitbleche können beispielsweise so gestaltet sein, daß sie den Abgasstrom wirbelartig auf den Harnstofflösungsnebel auftreffen lassen, so daß bereits vor dem Verdampfer eine starke Vermischung und damit eine gute Aufteilung der Lösungströpfchen erfolgt.

Als Sprühdüse wird eine Druckzerstäuberdüse vorgeschlagen, die an eine längere Emulgierleitung angeschlossen ist, an deren anderen Ende eine Druckluftleitung und eine Zuführleitung für die Harnstofflösung einmünden, d. h., daß die Druckluftleitung möglichst nah am Lösungsvorratsbehälter in die Harnstoffzuführleitung einmündet. Damit kann eine weitgehende Gas-/Lösungs-Mischung noch vor dem Austritt aus der Düse erreicht und eine möglichst feine Vernebelung der Lösung unterstützt werden. Durch die Emulgierleitung, die mit Druckluft und Harnstofflösung gefüllt ist, werden die von einer Dosiereinrichtung verursachten ungleichmäßigen Lösungsvorgaben vergleichmäßig, so daß an der Druckzerstäuberdüse ein gleichmäßiger Lösungsstrom gewährleistet ist.

Als Vorratsbehälter für die Harnstofflösung dient vorzugsweise ein Druckbehälter, der an das gleiche Druckluftnetz angeschlossen werden kann. Mittels eines pulsweitenmodulierten Magnetventils läßt sich die Harnstofflösungszufuhr in Verbindung mit dem Druckbehälter genau dosieren. Die Verwendung einer gegenüber Harnstoffkristallen anfälligen und außerdem nicht genau regelbaren Pumpe ist dadurch nicht notwendig. Die Regelung des Magnetventils für die Dosierung der Harnstofflösung erfolgt in Abhängigkeit von der Last und der Drehzahl der Verbrennungsmaschine. Auf diese Weise läßt sich der Bedarf an Harnstofflösung genau an die Betriebssituation und  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Abgas anpassen, so daß eine Ansammlung von aus der Harnstofflösung umgesetztem Ammoniak im Reduktionskatalysator vermieden und damit ein einwandfreier Betrieb des Reduktionskatalysators gewährleistet ist. Eine Dosierung kann bei Vorhandensein eines  $\text{NO}_x$ -Sensors proportional zum  $\text{NO}_x$ -Massenstrom im Abgas erfolgen.

Die Harnstofflösung wird bei Temperaturen unter 160°C unter Bildung von Nebenprodukten unvollständig in Ammoniak und  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Es wird daher vorgeschlagen, der Dosierregelung eine Temperaturregelung zu überlagern, die bei Unterschreiten einer unteren Abgastemperatur im Bereich der Katalysatoren die Zufuhr von Harnstofflösung vollständig unterbindet.

Um die Ablagerung von Harnstoffkristallen und Zersetzungprodukt innerhalb des Gehäuses und der darin befindlichen Bauteile zu vermeiden, werden zumindest die mit der Harnstofflösung in Berührung kommenden Bereiche ebenfalls mit einer anorganischen, offenporigen Beschichtung versehen, um die mit den Wänden in Berührung kommenden Tropfen rasch zur Verdampfung und Hydrolyse zu bringen.

- 5 In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele gemäß der Erfindung schematisch dargestellt. Es zeigen:

- Fig. 1 Ein Abgasystem einer Verbrennungsmaschine mit einem Ausführungsbeispiel,
- Fig. 2 ein Detail aus Fig. 1,
- Fig. 4 und 5 ein Ausführungsbeispiel einer Einrichtung in der Aufbereitungskammer,
- 10 Fig. 6 ein weiteres Beispiel mit Detaildarstellungen und
- Fig. 7 ein weiteres Ausführungsbeispiel.

In Fig. 1 ist eine Verbrennungsmaschine 1 mit der zugehörigen Abgasführung 12, 12' gezeigt. Zur Verminderung des Schadstoffes NO<sub>x</sub> ist ein Reduktionskatalysator 5 (SCR-Katalysator) vorgesehen. Als Reduktionsmittel wird Ammoniak verwendet, das durch Umsetzung einer Harnstofflösung 6 gewonnen wird. Die Harnstofflösung 6 befindet sich in einem Druckbehälter 7 und wird im Gehäuse 30 unter Nutzung der Wärme aus den Abgasen 12' durch Vermischung, Verdampfung und Hydrolyse in Ammoniak und CO<sub>2</sub> umgewandelt. Diese Gase gelangen, vermischt mit den Gasen 12', in den SCR-Katalysator 5.

Für die Umsetzung der Harnstofflösung 6 ist der Verdampfer 34 im Gehäuse 30 in Strömungsrichtung des Abgases 12" vor dem SCR-Katalysator angeordnet. Die Trägerstruktur des Verdampfers 34 besteht aus wärmeleitendem Blech, das gleichzeitige zu einem Strömungsmischer geformt ist, so daß innerhalb des Verdampfers 34 Verwirbelungen und radiale und/oder tangentiale Strömungskomponenten hervorgerufen werden können. Damit soll die Wärmeübertragung auf den Harnstofflösungsnebel 13 möglichst rasch und vollkommen vollzogen werden. Außerdem soll mit der Möglichkeit von Querströmungen eine gleichmäßige Verteilung des Harnstofflösungsnebels 13 sowie der daraus entstehenden Gase über den gesamten Querschnitt des Verdampfers 34 bewirkt werden. In einer Aufbereitungskammer 32, 32' ist eine Druckzerstäuberdüse 9 mittig angeordnet und vom Abgas 12' umströmt. Der Harnstofflösungsnebel 13 wird direkt vom Abgasstrom mitgerissen und in den Verdampfer 34 gebracht.

In Fig. 2 ist eine Ausführung eines Verdampfers 34 im Detail gezeigt. Dieser Verdampfer besteht aus einer Vielzahl von im wesentlichen längsgerichteten Kanälen 20. Wie an der Schnittstelle detailliert gezeichnet ist, verlaufen die Kanäle 20 nicht geradlinig, sondern mit Umlenkungen 21, die in kurzen Abständen aufeinanderfolgen. Die Wandungen 22 der Kanäle 20 bestehen aus dünnem Blech, das mit Durchbrüchen oder Bohrungen 23 versehen ist, die Teilströmungen von einem Kanal in den Nachbarkanal zulassen. Die gemäß Fig. 2 in den geraden Abschnitten der Kanäle 20 gezeichneten Durchbrüche 23 können auch in den Umlenkstellen 21 vorgesehen werden, wodurch eine Trennung eines Gasfadens an einer Stelle und die Verbindung von Gasfädern an anderen Stellen noch wirkungsvoller sein kann.

35 Mit dieser Ausführung des Verdampfers 34 soll verhindert werden, daß Lösungströpfchen unverdampft durch den Verdampfer 34 gelangen können, und daß eine möglicherweise ungleichmäßige Verteilung des Lösungsnels am Eintritt des Verdampfers 34 sich nicht durch den gesamten Verdampfer 34 fortsetzt.

Damit die Hydrolyse im Verdampfer 34 erfolgen kann, sind dessen Kanalwandungen 22 mit einer katalytisch aktiven Beschichtung aus Metalloxiden versehen. Die Aktivkomponenten der Beschichtung sind feinteilige Abmischungen aus Metalloxiden, z. B. Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mit Titandioxid (TiO<sub>2</sub>), Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>), Zirkoniumdioxid (ZrO<sub>2</sub>), denen noch alleine oder in Abmischung Trägerstoffe, wie Diniobpentoxid (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Ditantalpentoxid (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Wolframtrioxid (WO<sub>3</sub>) und/oder H-Zeolithen zugesetzt werden können, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen Aluminiumoxid und den anderen Oxiden etwa von 90 : 10 bis 10 : 90 variieren kann, wobei die Beschichtung der Trägerstruktur in einer Konzentration von 40 - 220 g/l und bevorzugt von 60 - 160 g/l Metalloxidgemisch pro Volumen des Trägers erfolgt. Die Aktivkomponente ist bei einer Raumgeschwindigkeit von über 30.000 h<sup>-1</sup> mindestens zwischen 240° bis 650°C einsetzbar.

Die Hydrolyse im Verdampfer 34 kommt zum Tragen, wenn die Harnstofflösung 6 als feiner Nebel 13, d. h. mit sehr kleinen Tröpfchen, in die Anlage gelangt. Hierzu ist eine Druckzerstäuberdüse 9 vorgesehen, in die über eine Zuführleitung 10 Druckluft und Harnstofflösung 6 gelangt. Die Druckluftleitung 11 mündet so nah wie möglich an den Harnstofflösungsbehälter 7 in die Zuführleitung 10 ein, um einen möglichst langen Emulgierweg zu bereiten, der eine ausreichende Vermischung des Druckgases mit der Harnstofflösung 6 gewährleistet. Von der Druckleitung 11 zweigt eine Leitung 11' mit einem Drucksteuerventil 14 für den als Druckbehälter ausgebildeten Harnstofflösungsbehälter 7 ab. Wesentlich bei der quantitativen Umsetzung von Harnstofflösung in Ammoniak und CO<sub>2</sub> unter Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten ist die sehr rasche Erhitzung der Lösung auf ca. 150°C und eine rasche Hydrolyse. Dieses kann neben den vorstehend beschriebenen Maßnahmen durch weitere Maßnahmen günstig beeinflußt werden, nämlich durch eine Aufbereitungskammer 32, 32', in der die entsprechende Zumischung des Abgases 12' in den Harnstofflösungsnebel 13, erfolgt. Das Abgas 12' wird in diesem Fall tangential in die Aufbereitungskammer 32 eingeführt. Der dadurch hervorgerufene Drall im Abgas wird durch eine Drallscheibe 33 verstärkt, die die Aufbereitungskammer 32 in zwei Bereiche unterteilt. Das Abgas 12' gelangt in die Aufbereitungskammer 32 und strömt darin durch die Drallscheibe

33 in den zweiten Bereich der Aufbereitungskammer 32', in dem sich die Druckzerstäuberdüse 9 befindet. Durch die Drallbewegung des Abgases 12' werden die teilweise verdampften Tröpfchen des Lösungsnels 13 verwirbelt und unter das Abgas 12' gemischt. Dieses Gemisch tritt dann in den Verdampfer 34 ein.

In dem Gehäuse 30 ist nach dem Verdampfer 34 der Reduktionskatalysator 5 sowie ein Oxidationskatalysator 35 angeordnet, die hintereinander geschaltet sind. Außerdem ist in dem Gehäuse 30 ein Schalldämpfer 36 integriert, der als trichterförmiges Ausgangsrohr 37 ausgebildet ist. Vor der Vermischung des Abgases 12' mit dem Harnstofflösungsnebel 13 kann auch bereits eine Schalldämmung erfolgen. Dazu wird die Aufbereitungskammer 32 mit einer schalldämmenden Einlage ausgekleidet.

Das mit Ammoniak und CO<sub>2</sub> gemischte Abgas 12' gelangt vom Verdampfer 34 in den SCR-Katalysator 5, in dem das NO<sub>x</sub> in bekannter Weise reduziert wird.

Um die Betriebsfähigkeit des beschriebenen NO<sub>x</sub>-Reduktionssystems sicherzustellen, ist es notwendig, den SCR-Katalysator 5 von überschüssigem Ammoniak freizuhalten. Hierzu ist eine Regelung 15 (Fig. 1) vorgesehen, die ein Magnetventil 16 für eine gesteuerte Dosierung der Harnstofflöszungszufuhr in Abhängigkeit nicht nur der Motordrehzahl n, sondern auch der Motorlast regelt. Damit wird die Harnstoffzufuhr entsprechend dem Bedarf, d. h. dem jeweiligen NO<sub>x</sub>-Gehalt im Abgas, dosiert, so daß das durch Hydrolyse freigesetzte Ammoniak im Reduktionsprozeß vollständig aufgebraucht wird. Der Regelvorgang wird ferner durch die Signale von zwei Temperatursensoren 17 und 18 beeinflußt, die die Abgastemperatur im Bereich der Schadstoffumwandlung überwachen. Signaliert eines der Temperatursensoren 17, 18 eine Temperatur unterhalb eines vorgegebenen Wertes, unterhalb dem keine vollständige Umwandlung des Harnstofflösungsnebels in Ammoniak möglich ist, wird die Zufuhr von Harnstofflösung 6 unterbunden, bis im Abgassystem wieder die erforderliche Temperatur herrscht.

Eine weitere Maßnahme, die den einwandfreien Betrieb des Systems unterstützt, ist die Beschichtung der Wandung der Aufbereitungskammer 32, 32', die mit der Harnstofflösung in Berührung kommt, mit einem Material, das durch Wärmeleitung und mittels einer Aktivkomponente entsprechend dem Anspruch 12 das Ansetzen von Harnstoffkristallen durch deren rechtzeitige Verdampfung und Hydrolyse verhindert. Ferner können auch Wärmeisoliermaßnahmen am Gehäuse 30 sowie Heizmöglichkeiten der Sprühdüse 9 und/oder anderen Bauteilen zugeordnet werden. Eine Beheizung der Emulgierleitung 10 und der Druckzerstäuberdüse 9 verhindert, daß kleine Harnstoffkristalle sich insbesondere in der Düse festsetzen.

In Fig. 4 und 5 ist eine weitere Ausgestaltung einer Aufbereitungskammer 32, 32' mittels eines konischen Leibleches 40, in dessen Schmalseite die Sprühdüse 9 hineinragt und um das das Abgas 12' strömt. Das Leiblech 40 weist eine Vielzahl von Bohrungen 41 auf, durch die das Abgas 12' hindurchströmt. Zwischen dem äußeren und inneren Bereich des Leibleches 40 besteht eine Druckdifferenz  $\Delta p = p_1 - p_2$ , die eine Abgasteilstrahlgeschwindigkeit V<sub>a</sub> bewirkt. Die einzelnen Abgasstrahlen 44 stechen in den Harnstofflösungsnebel 13 ein und vermischen sich stromab. Durch Wahl der Durchmesser und des Abstandes a der Bohrungen 41 sowie der Lage der Sprühdüse 9 kann die Einmischung von Harnstofflösungsnebel in das Abgas und die Beaufschlagung des Verdampfers 34 gesteuert werden.

Eine weitere Variante dazu ist in Fig. 6 gezeigt, bei der eine etwa konische Mischeinrichtung 60 drei Reihen Leitschlitz 61 bis 63 aufweist, die jeweils auf den Umfang der Bereiche m, n, o der Mischeinrichtung 60 in der Aufbereitungskammer 32, 32' gleichmäßig verteilt sind. Durch die Leitschlitz 61 bis 63 erhält das Abgas 12' einen Drall, der im ersten Bereich m und im dritten Bereich o die Abgasteilstrahlen 64 und 65 in Richtung des Eingangsdralles verstärkt, während die Leibleche 62 im mittleren Bereich n der Mischeinrichtung 60 eine Drallumkehr bewirken. In Fig. 6A ist ein Querschnitt durch den mittleren Bereich n gezeigt, dessen auf den Umfang verteilte Leitschlitz bzw. Leibleche 62 eine Strömungsumkehr der Abgasteilströme 66 verursachen. In dem ersten und letzten Bereich m bzw. o sind die nach innen gerichteten Leibleche 63 bzw. 61 so gerichtet, daß die Abgasteilströme 67 ihre ursprüngliche Strömungsrichtung beibehalten. Durch die Drallumkehr wird eine starke Turbulenz im Bereich zwischen der Sprühdüse 9 und dem Verdampfer 34 erreicht. Durch mehrmalige Drallumkehr kann der Mischungsvorgang verstärkt werden.

Eine weitere Variante ist in Fig. 7 gezeigt, bei der eine trichterförmige Mischeinrichtung 70 in der Aufbereitungskammer 32, 32' mit zahlreichen Eintritten 71 versehen ist, die jeweils mehrere Leibleche 72 aufweisen, die einen Drall eines eintretenden Einzelstrahles 73 verursachen. Die Leibleche 72 sind jeweils strahlenförmig angeordnet, so daß im Innenbereich der Mischeinrichtung 70, das die Aufbereitungskammer 32' ist, eine Vielzahl kleiner Abgaswirbelströme 73 einströmt und die eine starke Turbulenz verursachen, die ebenfalls eine gute Vermischung zwischen Abgas und Harnstofflösungsnebel bewirken.

Im folgenden wird die Zersetzung der Harnstofflösung in NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher beschrieben:

#### Ausführungsbeispiel 1:

In einem heizbaren Quarzrohr NW 35 wurde eine mit einer Abmischung von Metalloxiden (Zusammensetzung A, Tab. 1) beschichtete Metallträgerwabe von geschlitztem Typ mit Querstromgenerierung (Fig. 2, Zellteilung 150 cpsi, Länge 43 mm) mit 18,8 ml/h Harnstoffwasserlösung (32,5 Gew.-%) aus einer verstellbaren Mikrodüse mittels Förderung durch eine Pumpe besprührt, während ein Gasgemisch von CO<sub>2</sub> (8%), HC (200 ppm C<sub>1</sub>), CO (100 ppm), SO<sub>2</sub> (20

ppm), Wasserdampf (5%) über den Katalysator strömte. Die Gesamtraumgeschwindigkeit des Gasgemisches (2480 l/h) betrug 60.000 h<sup>-1</sup>. Das Gasgemisch strömte zur Analyse durch eine auf 110°C geheizte FTIR-Langwegsküvette (2 m optische Weglänge). Das FTIR-Spektrum zeigte die Bildung von NH<sub>3</sub> (2000 ppm und CO<sub>2</sub> (1000 ppm) im Molverhältnis 2 : 1 entsprechend einer vollständigen Hydrolyse des Harnstoffs nach

5



im Temperaturbereich von 160 bis 600°C. In Dauerversuchen von je 8 h bei 200, 300 und 400°C wurde das Gasgemisch nach Verlassen des Katalysators durch einen 4°C-Kühler geleitet und das Sublimat am Kühlereintritt und das 10 Kondensat quantitativ analysiert. Das Sublimat bestand bei allen Temperaturen aus 5 - 10 mg Harnstoff. Damit wurde ein Harnstoffumsatz von ≥ 99,97% realisiert.

Vergleichsbeispiel 1a:

15 Das Ausführungsbeispiel 1 wurde wiederholt. Eingesetzt wurde eine mit einer Abmischung von Metalloxiden (Zusammensetzung A, Tab. 1) beschichtete Freipassagen-Metallträgerwabe vom Standardtyp mit parallelen Kanälen mit 200 cpsl, Länge 43 mm und die Experimente zur katalytischen Harnstoffhydrolyse unter sonst gleichen Versuchsbedingungen. Auch hier wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit des FTIR-Spektrometers ein NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>-Molverhältnis von 2 : 1 beobachtet. Dagegen wurde in den Dauerversuchen ein Harnstoffschlupf beobachtet, der leicht reduzierte 20 Harnstoffumsätze wiederspiegeln (200° : 96,8%, 300° : 98,4%, 400° : 99,6%).

Vergleichsbeispiel 1b:

25 Das Ausführungsbeispiel 1 wurde wiederholt. Eingesetzt wurde eine unbeschichtete Freipassagen-Metallträgerwabe vom Standardtyp mit parallel verlaufenden Kanälen mit 200 cpsl Wabenteilung, Länge 43 mm. Das FTIR-Spektrum zeigt zusätzlich zu den Gasen NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> das Auftreten von HNCO. Der Harnstoffumsatz ging massiv zurück (200° : 68%, 300° : 79%, 400° : 83%).

Ausführungsbeispiele 2 - 6:

30 Der im Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen mit den Beschichtungen der Zusammensetzung B - E (Tab. 1) wiederholt. In allen Fällen wurde ein Harnstoffumsatz ≥ 99,95% gemessen.

Ausführungsbeispiele 7 - 11:

35 In einer weiteren Versuchsreihe wurde unter sonst gleichen Bedingungen (Versuche 1 - 6) dem Feedgasgemisch 2000 ppm NO zudosiert. Während bei den Katalysatoren mit den Beschichtungen A - C (Beispiele 7 - 9) eine NO<sub>x</sub>-Reduktion von maximal 10% festgestellt wurde, zeigten die Katalysatoren mit den Beschichtungen D und E (Beispiele 10 und 11) eine temperaturabhängige NO-Reduktion zwischen 15% (300°C) und 35% (500°C).

40

Ausführungsbeispiel 12:

Zur Abgaserzeugung diente ein 12 l Sechszylinder-Dieselmotor mit verbrauchsoptimierter Einstellung mit einem Dieselkraftstoff, der einen Schwefelmassenanteil von 0,045% hatte. Motoröl: handelsüblich. Der Motor wurde im 45 13-Stufentest nach 88/77/EWG betrieben. Versuchsziel war die Verminderung der limitierten Schadstoffe von 11 g NO<sub>x</sub>/kWh, 3,5 g CO/kWh und 1,1 g HC/kWh um jeweils mindestens 70%. Als Reduktionsmittel wurde eine 32,5%ige Harnstofflösung mit der in Fig. 1 gezeigten Vorrichtung zur NO<sub>x</sub>-Reduktion aufgesprührt. Folgende Teile wurden eingesetzt:

- 50 1) Verdampfer 34, RG 90.000 h<sup>-1</sup>; Aktivkomponente: Metalloidabmischung mit Zusammensetzung A (Tab 1). Träger: Metallwabe 150 cpsl Zellteilung nach Fig 2.  
 2) SCR-Katalysator 5, RG 30.000 h<sup>-1</sup>; Aktivkomponente: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> auf Metallwabe 200 cpsl Zellteilung.  
 3) Oxidationskatalysator 35, RG 90.000 h<sup>-1</sup>; Aktivkomponente: Platin auf promotiertem und stabilisiertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Metallwabe 200 cpsl.

55 Als Ergebnis der Abgasnachbehandlung wurde gefunden: 3,2 g NO<sub>x</sub>/kWh (-71%), 0,9 g CO/kWh (-74%), 0,22 g HC/kWh (-80%). Die Extraktion der Partikel mit heißem H<sub>2</sub>O/Isopropanol und die gravimetrische Bestimmung des Harnstoffs nach der Xanthylmethode zeigte einen Harnstoffschlupf von 2 mg/kWh. Dieser geringe Wert zeigt, daß der Harnstoffschlupf keine meßbare Erhöhung der Partikelmasse verursachen kann. Im Bereich des Katalysatorein-

# EP 0 555 746 B1

tritts waren keine Ablagerungen von Harnstoff oder Harnstoffumsetzungsprodukten auffindbar. Die Eindüsung des Reduktionsmittels Harnstoffwasser erfolgte oberhalb einer Mindestabgastemperatur (17, 18) von 250°C, mit der für einen NO<sub>x</sub>-Abbau von 75% äquivalenten Harnstoffwasser-Menge.

## 5 Ausführungsbeispiel 13:

Der im Beispiel 12 beschriebene Motorprüfstandstest wurde mit folgenden Teilen wiederholt:

- 1) Verdampfer 34, RG 90.000 h<sup>-1</sup>; Aktivkomponenten nach Zusammensetzung D (Tab. 1). Träger: Metallwabe 150 cpsl Zellteilung nach Fig. 2.
- 10 2) SCR-Katalysator 5, RG 36.000 h<sup>-1</sup>; Aktivkomponenten und Träger wie bei Beispiel 12.
- 3) Oxidationskatalysator wie bei Beispiel 12.

Als Ergebnis der Abgasnachbehandlung wurde gefunden: 3,2 g NO<sub>x</sub>/kWh (-71%), 0,9 g CO/kWh (-74%) und 0,24 g HC/kWh (-22%). Der Harnstoffschlupf betrug 2,5 mg/kWh.

Tabelle 1

Aktivkomponenten von Verdampfer 34 (g/l)						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	TiO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	ZrO <sub>2</sub>	H-Mordenit	H-ZSM <sub>5</sub>
A	120	--	40	10	--	--
B	90	60	10	--	--	--
C	30	110	10	--	--	--
D	70	--	--	--	70	--
E	70	--	--	--	--	70

30 Ausführungsbeispiele A - C entsprechen dem Stand der Technik.  
Beispiele D und E entsprechen dem Anspruch 7.

- 35  
1) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (120 m<sup>2</sup>/g).  
2) Degussa P25, 50 m<sup>2</sup>/g,  
3) SiO<sub>2</sub> (170 m<sup>2</sup>/g).

## Herstellungsbeispiel eines Verdampfers:

40 Eine Metallträgerwabe (Fig. 2, 150 cpsl) Ø 35 mm, Länge 43 mm wird durch Eintauschen in ein wässrige 25 Gew-%-Suspension von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> (Gewichtsverhältnis 12 : 4 : 1, Zusammensetzung A) und Ausblasen des überschüssigen Beschichtungsmaterials mit einem Überzug versehen. Es wird bei 120°C getrocknet und 5 h bei 700°C calciniert. Bei den Mischungen B - E wird analog verfahren.

## 45 Patentansprüche

1. Vorrichtung zur katalytischen NO<sub>x</sub>-Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff, mit einem in einer Abgasleitung (2) enthaltenen Reduktionskatalysator (5) sowie einem Harnstoffbehälter (7), mit einer Zufuhreinrichtung (16, 10) für eine Harnstofflösung, die vor einem möglichen Kontakt mit dem Reduktionskatalysator (5) im Abgasstrom 12' verdampft und zu Ammoniak und CO<sub>2</sub> hydrolysiert wird, wobei der Verdampfer (34) als Strömungsmischer und Hydrolysekatalysator ausgebildet ist.
- 50 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (34) den Harnstofflösungsstrom in eine Vielzahl von Stromfäden aufteilt, die Umlenkungen, Teilungen und Zusammenführungen erfahren.
3. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (34) aus Metall besteht und mit einer Vielzahl von im wesentlichen in Strömungsrichtung verlaufenden Kanälen (20) besteht, die untereinander strömungstechnisch in Verbindung (23) stehen.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle (20) des Verdampfers (34) Umlenkungen (21) aufweisen und daß in den Kanalwänden (22) Durchbrüche (23) vorgesehen sind, die senkrecht zur Hauptströmungsrichtung gerichtete Teilströme zulassen.
5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle (20) des Verdampfers (34) sowie die Durchbrüche (23) Durchmesser im Bereich der Millimeter, insbesondere unter 2 mm, haben.
6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (34) eine offenporige Beschichtung mit feinteiligen, anorganischen Oxiden an den Kanalwänden (22) aufweist.
10. 7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des Verdampfers (34) aus einer Abmischung von Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) mit Titandioxid ( $TiO_2$ ), Siliziumdioxid ( $SiO_2$ ), Zirkoniumdioxid ( $ZrO_2$ ) und gegebenenfalls mit Trägerstoffen wie Diniobpentoxid ( $Nb_2O_5$ ), Ditantalpentoxid ( $Ta_2O_5$ ), Wolframtrioxid ( $WO_3$ ) allein oder in einer Abmischung davon und/oder H-Zeolithen besteht, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen Aluminiumoxid und den anderen Oxiden etwa von 90 : 10 bis 10 : 90 variieren kann.
15. 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des Verdampfers (34) in einer Konzentration von 40 - 220 g/l und bevorzugt von 60 - 160 g/l Metallocidgemisch pro Volumen des Trägers erfolgt.
20. 9. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (34) in Strömungsrichtung der Abgase 12" vor dem Reduktionskatalysator (5) angeordnet und gegebenenfalls auch umströmbar ist.
25. 10. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung der Abgase (12") nach dem Reduktionskatalysator (5) ein Oxidationskatalysator (35) angeordnet ist.
30. 11. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung der Abgase (12") vor dem Verdampfer (34) eine Aufbereitungskammer (32, 32') vorgesehen ist, mittels derer durch entsprechende Führung des Abgasstromes die Aufteilung des Harnstofflösungsnebels (13) vor Eintritt in den Verdampfer (34) beeinflußbar ist.
35. 12. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Teile der Wandung des Gehäuses (30), die mit der Harnstofflösung in Berührung kommen, mit einer offenporigen Beschichtung aus anorganischen Oxiden, wie diese der Verdampfer (34) hat, überzogen sind.
40. 13. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetventil (16) für die Harnstofflösung in Abhängigkeit von der Last und der Drehzahl der Verbrennungsmaschine und gegebenenfalls von einem  $NO_x$ -Sensor geregelt ist.

#### Claims

1. Device for catalytic  $NO_x$  reduction in oxygen-containing exhaust gases with the application of urea, with a reducing catalytic converter (5) contained in an exhaust-gas pipe (2) and a urea reservoir (7), with a supply device (16, 10) for a urea solution which before any possible contact with the reducing catalytic converter (5) evaporates in the flow of exhaust gases 12' and hydrolyses to ammonia and  $CO_2$ , the evaporator (34) being designed as a flow mixer and hydrolysing catalytic converter.
2. Device according to Claim 1, characterised in that the evaporator (34) splits the flow of urea solution into a large number of stream lines which are diverted, divided and conjoined.
3. Device according to one of the foregoing Claims, characterised in that the evaporator (34) is made of metal and consists of a multiplicity of channels (20) which basically run in the direction of flow, said channels (2) being interconnected (23) with regard to said flow.
55. 4. Device according to Claim 3, characterised in that the channels (20) of the evaporator (34) have deflectors (21) and that the channel walls (22) are provided with openings (23) enabling partial flows running perpendicular to the main flow direction.

5. Device according to Claim 3 or 4, characterised in that the channels (20) of the evaporator (34) and the openings (23) have diameters in the range of millimetres, particularly below 2 mm.
- 10 6. Device according to one of the foregoing Claims, characterised in that the evaporator (34) has an open-pore coating with fine-particle inorganic oxides on the channel walls (22).
- 15 7. Device according to Claim 6, characterised in that the coating of the evaporator (34) consists of a mixture of aluminium oxide ( $Al_2O_3$ ) with titanium dioxide ( $TiO_2$ ), silicon dioxide ( $SiO_2$ ), zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ) and if necessary with carrier substances such as diniobium pentoxide, ditantalalum pentoxide ( $Ta_2O_5$ ), tungsten trioxide ( $WO_3$ ) alone or in a mixture of it and/or H zeolites, whereby the weight ratio between aluminium oxide and the other oxides may vary from about 90 : 10 to 10 : 90.
- 20 8. Device according to Claim 7, characterised in that the coating of the evaporator (34) is made in a metal-oxide mixture concentration of 40 - 220 g/l and preferably of 60 - 160 g/l per carrier volume.
- 25 9. Device according to one or several of the foregoing Claims, characterised in that in the direction of the flow of exhaust gases (12") the evaporator (34) is located upstream of the reducing catalytic converter (5) and that said exhaust gases can if necessary flow past said evaporator (34).
- 30 10. Device according to one or several of the foregoing Claims, characterised in that in the direction of the flow of exhaust gases (12") an oxidising catalytic converter (35) is fitted downstream of the reducing catalytic converter (5).
- 35 11. Device according to one or several of the foregoing Claims, characterised in that in the direction of the flow of exhaust gases (12") a reprocessing chamber (32, 32') is provided upstream of the evaporator (34), by means of which reprocessing chamber (32, 32') the splitting up of the urea solution mist (13) can, through suitable guiding of the flow of exhaust gases, be influenced before said urea solution enters the evaporator (34).
12. Device according to one or several of the foregoing Claims, characterised in that those parts of the walls of the housing (30) which come into contact with the urea solution are coated with an open-pore coating made of inorganic oxides like that of the evaporator (34).
- 35 13. Device according to one or several of the foregoing Claims, characterised in that the solenoid valve (16) for the urea solution is controlled as a function of the load and the speed of the internal combustion engine and by an NOx sensor if fitted.

### Revendications

1. Dispositif de réduction catalytique des oxydes  $NO_x$  contenus dans les gaz d'échappement contenant de l'oxygène en utilisant de l'urée,  
40 comprenant  
un catalyseur de réduction (5) logé dans une conduite de gaz d'échappement (2) ainsi qu'un réservoir d'urée (7), une installation d'alimentation (16, 10) pour la solution d'urée, qui est vaporisée dans le flux des gaz d'échappement (12) avant un éventuel contact avec le catalyseur de réduction (5) et hydrolyse en ammoniac  $NH_3$  et  $CO_2$ , l'évaporateur (34) étant réalisé comme mélangeur de flux et catalyseur d'hydrolyse.
2. Dispositif selon la revendication 1,  
caractérisé en ce que  
l'évaporateur (34) répartit le flux de la solution d'urée en un grand nombre de filets qui sont divisés, déviés, redivisés et réunis.
3. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que  
l'évaporateur (34) est en métal et se compose d'un grand nombre de canaux (20) dirigés essentiellement dans la direction de l'écoulement, ces canaux communiquant (23) de manière fluidique.
4. Dispositif selon la revendication 3,  
caractérisé en ce que  
les canaux (20) de l'évaporateur (34) comportent des déviations (21) et les passages (23) sont prévus dans les

parois et les canaux (22) qui autorisent des flux partiels dirigés perpendiculairement à la direction principale d'écoulement.

5. Dispositif selon les revendications 3 ou 4,  
caractérisé en ce que

les canaux (20) de l'évaporateur (34) ainsi que les passages (23) ont un diamètre de l'ordre du millimètre notamment un diamètre inférieur à 2 mm.

10. 6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que

l'évaporateur (34) présente un revêtement à pores ouverts d'oxydes minéraux finement divisés réalisés sur les parois de canaux (22).

15. 7. Dispositif selon la revendication 6,  
caractérisé en ce que

le revêtement de l'évaporateur (34) se compose d'un mélange d'oxydes d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) et de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), de dioxyde de silicium ( $SiO_2$ ), de dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) et le cas échéant de matières de support telles que du pentoxyde de niobium ( $Nb_2O_5$ ), du pentoxyde de tantale ( $Ta_2O_5$ ), du trioxyde de tungstène ( $WO_3$ ), pris seuls ou en mélange et/ou avec des zéolithes H, le rapport pondéral entre l'oxyde d'aluminium et les autres oxydes variant sensiblement entre 90/10 jusqu'à 10/90.

20. 8. Dispositif selon la revendication 7,  
caractérisé en ce que

le revêtement de l'évaporateur (34) se fait avec une concentration de 40-220 g/l et de préférence de 60-160 g/l d'un mélange d'oxydes métalliques par volume du support.

25. 9. Dispositif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que

l'évaporateur (34) se trouve en amont du catalyseur de réduction (5) selon le sens d'écoulement des gaz d'échappement (12") et le cas échéant l'évaporateur peut être balayé extérieurement par les gaz d'échappement.

30. 10. Dispositif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes,  
caractérisé en ce qu'

en aval du catalyseur de réduction (5) selon le sens de l'écoulement des gaz d'échappement (12") on a un catalyseur d'oxydation (35).

35. 11. Dispositif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que

dans le sens de l'écoulement des gaz d'échappement (12"), en amont de l'évaporateur (34), il est prévu une chambre de préparation (32, 32') à l'aide de laquelle, par un guidage approprié du flux de gaz d'échappement, on influence la répartition du brouillard de la solution d'urée (13) avant que celle-ci n'entre dans l'évaporateur (34).

40. 12. Dispositif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que

les parties de la paroi du boîtier (30) arrivant en contact avec la solution d'urée sont revêtues d'un revêtement à pores ouverts d'oxydes minéraux comme ceux de l'évaporateur (34).

45. 13. Dispositif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que

l'électrovanne (16) pour la solution d'urée est régulée en fonction de la charge et de la vitesse de rotation du moteur à combustion interne et le cas échéant à l'aide d'un capteur d'oxydes  $NO_x$ .

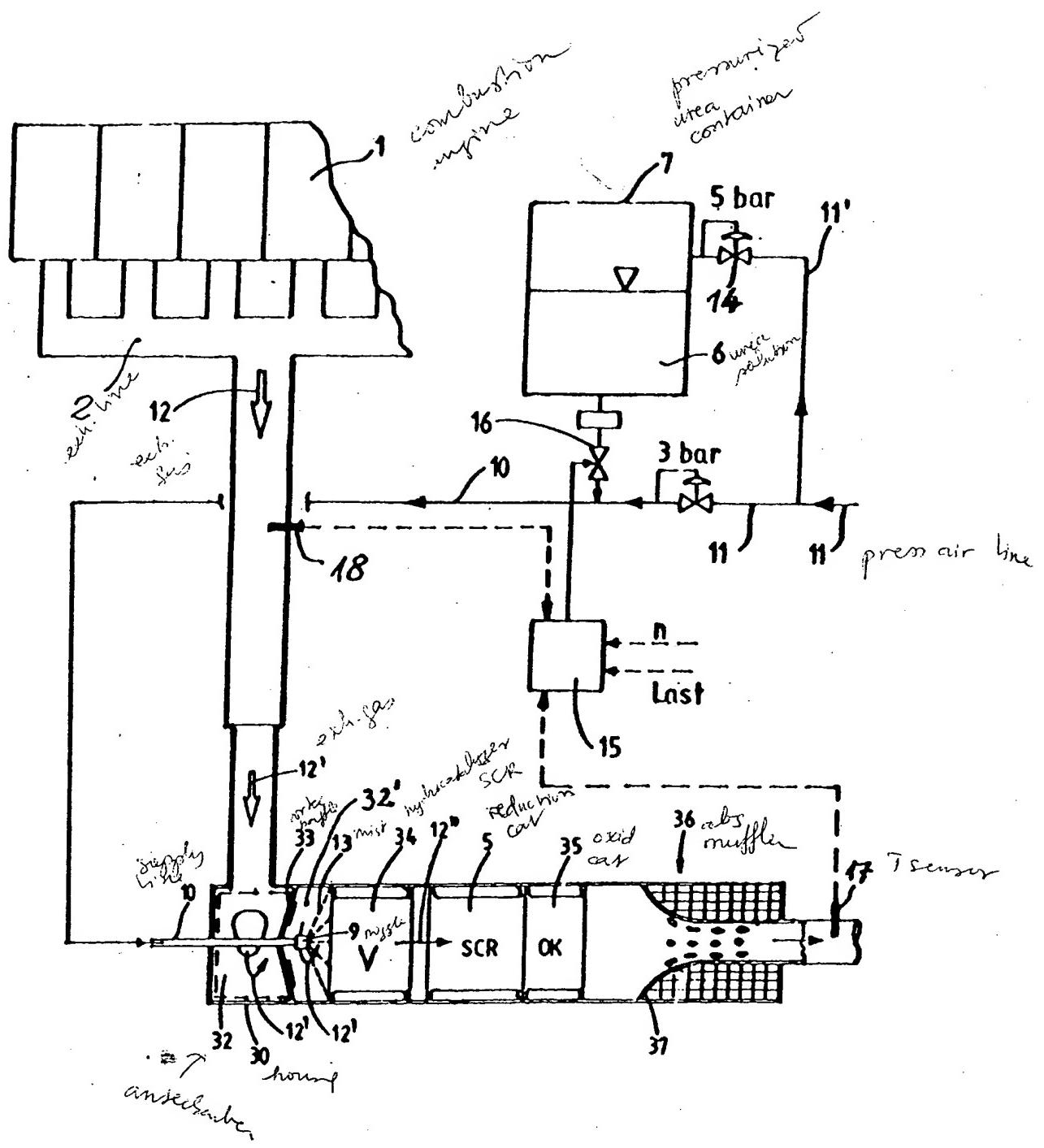


Fig.1

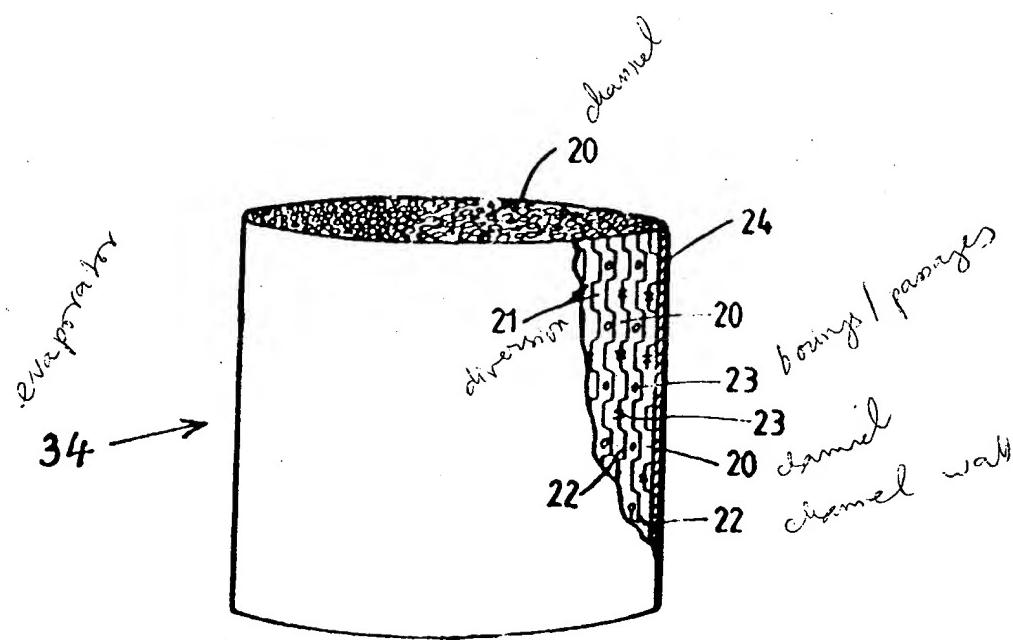


Fig. 2

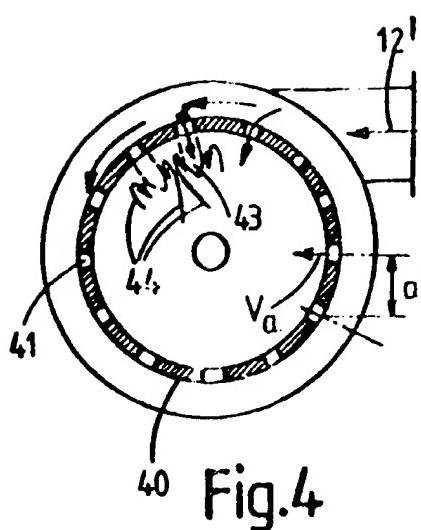


Fig. 4

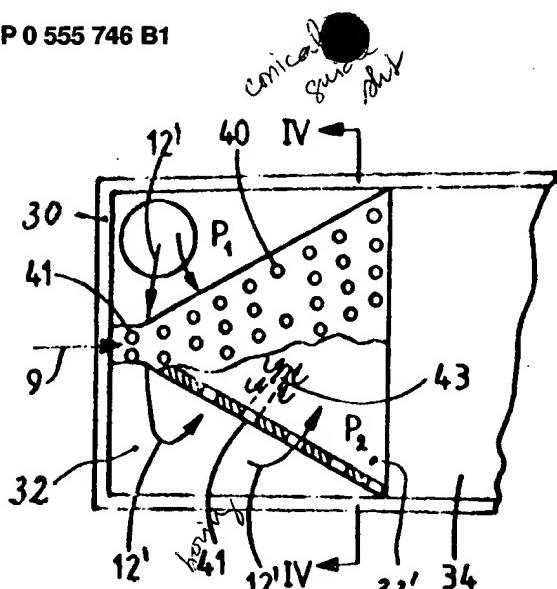


Fig. 5

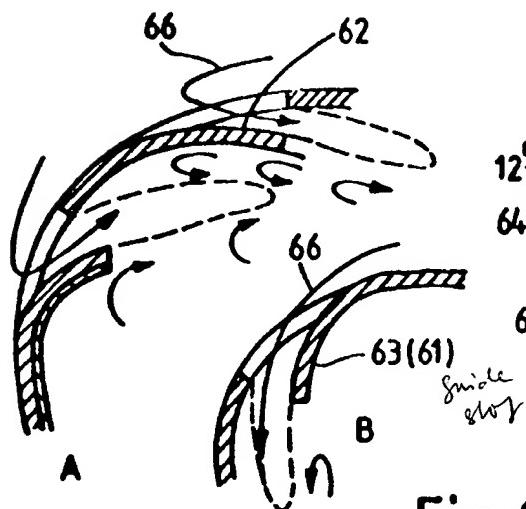


Fig. 6

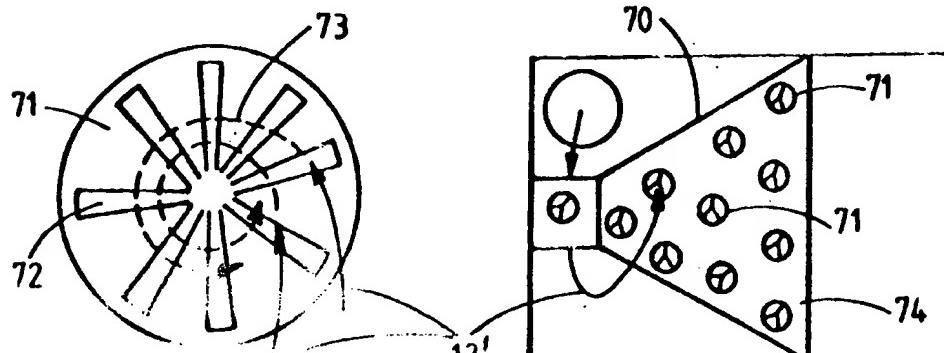
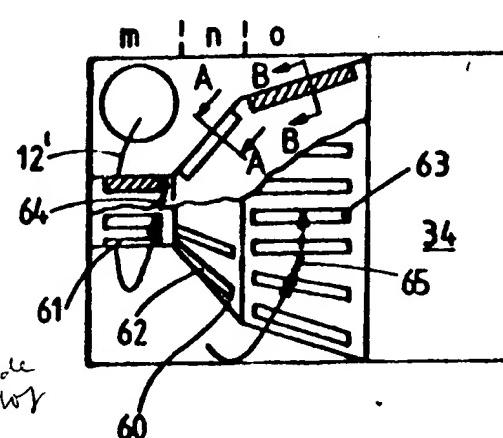


Fig. 7

PTO 00-0171

CY=EP DATE=199308183 KIND=A1  
PN=555,746

DEVICE FOR CATALYTIC NO<sub>x</sub> REDUCTION  
[Vorrichtung zur katalytischen NOX-Reduktion]

Jacob Eberhard, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. November 1999

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY (10) : EP

DOCUMENT NUMBER (11) : 0555746

DOCUMENT KIND (12) : A1  
(13) : PATENT

PUBLICATION DATE: (43) : 19930818

PUBLICATION DATE (45) :

APPLICATION NUMBER (21) : 93101624.0

APPLICATION DATE (22) : 19930203

ADDITION TO (61) :

INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51) : B01D 53/36

DOMESTIC CLASSIFICATION (52) :

TREATY STATES (84) : AT BE CH DE DK ES FR GB  
IT LI NL SE

PRIORITY COUNTRY (33) : DE

PRIORITY NUMBER (31) : 4203807

PRIORITY DATE (32) : 19920210

INVENTOR (72) : EBERHARD, JACOB;  
KREUTMAIR, JOSEF

APPLICANT (71) : MAN NUTZFAHRZEUGE AG

TITLE (54) : DEVICE FOR CATALYTIC NO<sub>x</sub>  
REDUCTION

FOREIGN TITLE (54A) : Vorrichtung zur  
katalytischen NOX-  
Reduktion

The invention is concerned with a device for catalytic /2\*  
NO<sub>x</sub> reduction in oxygen-containing exhaust gas using urea, with  
an reduction catalyzer contained in an exhaust gas line as well  
as a urea container that is connected by means of a supply device  
with a stream of exhaust gas, whereby the supply device has a  
spray nozzle that can finely spray an liquid urea solution on an  
evaporator.

The use of urea as a reduction agent for selective catalytic  
reduction (SCR) of nitrogen oxides in oxygen-containing exhaust  
gas is known (see, for example, DE-OS 38 30 045, Held, et al.,  
SAE paper 900 496 (1990), pages 13 - 19).

With urea, the use of poisonous and intensely odored ammonia  
and thereby the carrying along of ammonia in vehicles and a  
storage of ammonia that correspondingly requires safety  
precautions is prevented.

With a known process, a urea solution is under some  
circumstances preheated and sprayed directly into an exhaust gas  
line in front of a reduction catalyzer (SCR catalyzer). With  
this manner of proceeding, however, undesired reaction products  
are formed. During urea thermolysis, urea decomposes with gas  
development (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>) to unmelttable cyanuric acid (Cns) when it  
is heated above the melting point (133°C). With heating of urea

---

\*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign  
text.

to 130°C to 205°C, HNCO sublimates with partial decomposition to NH<sub>3</sub> and reactive isocyanic acid. Biuret, Cns and ammelide remain in the residue. The formation of Cns, ammelide and other materials is very preventive of a gassing of the urea, since from solid urea, first liquid urea, then, however, again solid, unmeltable material can arise.

Equations in accordance with DE 40 38 054 support the urea solution being finely sprayed by means of a spray nozzle on a hydrolysis catalyster. Thereby, a quantitative conversion of urea can be obtained by hydrolysis to NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> over the temperature range of 180° to 500° important for the SCR process.

The invention achieves the goal of further developing a device in accordance with DE 40 38 054, that achieves a reduction in the space needed for an exhaust gas post-treatment device for building into vehicles, consisting of an evaporator, a hydrolysis catalyster and a SCR catalyster, whereby quantitative decomposition of urea to NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> is ensured.

By quantitative decomposition, a degree of effectiveness of > 99.9% is understood, for preventing the occurrence to a degree worth mentioning of the following undesirable side effects:

- urea deposition at the catalyster entrance
- incrustations on the attached SCR catalyster (uncontrolled storage effect).

-- backlash of urea and urea-generated particles (cyanuric acid, etc.)

The goal is achieved in accordance with the invention with the characteristics in Claim 1.

The invention uses the insight that the degree of effectiveness of urea decomposition, through the use of evaporator or hydrolysis inserts with non-linear canals, is over and above a degree of effectiveness of 99.9%, and the occurrence of the side effects listed above can, thereby, be prevented.

In accordance with one form of the invention, the evaporator is outfitted with thin, non-linear channels that are connected to each other with flow technology through slots or small openings. Through this form, the urea solution mist coming out of the nozzles is partitioned into a number of flow paths that are diverted inside the evaporator, partially united and again separated. In this way it is ensured that the solution droplets come into contact as quickly as possible with the heat-transferring walls of the channels. Through the connections between channels, partial cross flows are also possible that are caused by pressure differences within neighboring channels. Cross flows supply even distribution of the solution and/or vapor flow on the entire cross section of the evaporator and the connected SCR catalyzer.

This distribution can be supported by dividing the

evaporator in the main flow direction into two or more parts, when these are connected one behind another with an intermediate gap. Through the intermediate gap, an intensive, perpendicular flow component can be induced when the evaporator is covered variously strongly over its cross section.

Through the form of the evaporator described above, droplets of urea solution slipping through the evaporator without coming into contact with the channel walls and thereby not evaporating is successfully prevented.

The evaporator preferably consists of metal with a high heat conductivity, whereby the channels are separated from one another by very thin metal walls that have slits or borings for cross flow. The metal walls allow quick heat supply at the solution droplet contact point and thereby the evaporation of the droplet. Cold spots, as occur in ceramics, are prevented. /3

An evaporator of this type can be preferably manufactured from a correspondingly profiled, thin metal foil that additionally has slits or borings. The foil is then spirally rolled (one thread or with larger diameters multiple threads) to form the evaporator and surrounded by a cylindrical jacket. The profiles are formed such that after rolling they characteristically form axially oriented channels that are non-linear and have diversions that occur at as small as possible intervals, for instance every 5-10 mm.

The channels as well as the slits or borings preferably have a diameter in the range of a few millimeters, especially between 1/2 - 2 mm.

In accordance with a further form of the invention, the channel walls of the evaporator are coated with an absorbent material that is preferably open pored to increase the surface area. A catalytic coating of this type captures the solution droplets, brings about the desired quantitative conversion of the urea solution into NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>, and prevents undesired side effects.

To sufficiently accelerate the evaporation/hydrolysis and to inhibit the formation of undesired side products, all of the compounds coming into contact with the urea-water mist, especially the catalyst carrier structure, are coated with fine particled, inorganic oxides. The inorganic oxides must be resistant at temperatures up to 700°C to the exhaust gas from diesel motors, and their pore structure must remain stable over several thousand hours of operation. Therefore, a mixture of aluminum oxide with titanium oxide, silicon oxide, zirconium dioxide and/or H-zeolites is used in a weight ratio between aluminum oxide and the other oxides of 90 : 10 to 10: 90.

The use of H-zeolite-containing metal oxide mixtures gives the hydrolysis exhaust gas an additional activity for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> and therefore allows the

volume of the SCR catalyzer to be reduced by 10 to 30%. H-mordenite, H-ZSM5 and dealuminated, Si-rich crack catalysts have proven themselves as diesel exhaust-resistant H-zeolites.

The evaporator and/or hydrolysis catalyzer is preferably placed in the exhaust gas line, where it is fixed in the direction of flow in front of the reduction catalyzer. This has the advantage that the heat for the evaporator and hydrolysis comes directly from the stream of exhaust gas. The exhaust gas, which thereby likewise flows through the evaporator, transports the urea mist. The evaporator preferably takes on the total cross section of the exhaust gas line. However, it is also possible to dimension the evaporator smaller to allow it to allow a partial stream of the exhaust gas to additionally flow around it and thereby to achieve a homogenizing of the temperature.

To complete the prevention of damaging material, in the direction of flow after the reduction catalyzer, an oxidation catalyzer can also be provided. The evaporator and the catalyzers can accordingly be collected in a further form of the invention in a housing in which at least one further sound absorbing muffler is integrated. A sound absorbing muffler can be built in accordance with a simple finishing technology form as nearly funnel-shaped and be provided with passages through which during exhaust gas swings, gas can go into an expansion space filled with absorption material, for example, mineral wool or

steel wool. This muffler is placed in the direction of flow of the exhaust gas after the catalyzers. It is advantageous when the housing in the exhaust gas entrance region, that is, before the mixing of the exhaust gas and the urea solution, already has a muffler.

With the arrangement of the evaporator in the exhaust gas line, an inflow side, guide sheet is provided to support as even as possible a distribution of the urea solution mist on the cross section of the evaporator. The guide sheet can be formed, for example, such that it allows the exhaust gas stream to meet the urea solution stream as a vortex, so that already before the evaporator a strong mixing and thereby good distribution of the solution droplets occurs in the evaporator.

As a spray nozzle, a pressurized spray nozzle is suggested that is connected to a long emulsion line on whose other end a pressurized air line and a supply line for the urea solution open, that is, that the pressurized air line opens as close as possible to the solution storage container in the urea supply line. Thereby, a largely gas/solution mixture can be achieved even before exiting the nozzle, that supports an as fine as possible spraying of the solution. Through the emulsion line that is filled with pressurized air and urea solution, the uneven solution supply caused by the dosage device is evened out, so that at the pressurized spray nozzle, an even solution flow is

ensured.

A pressurized container that can be connected to the same pressurized air network preferably serves as a storage container for the urea solution. By means of a pulse-width-modulated magnetic valve, the urea solution supply can be most exactly dosed in connection with the pressurize container. The use of a pump that is susceptible to urea crystals and in addition cannot be exactly regulated, is thereby not necessary. The regulation of the magnetic valve for the dosing of the urea solution occurs depending on the load and the rpm's of the combustion engine emitting the exhaust gas. In this way the need for urea solution can be adjusted exactly to the operating system and the NO<sub>x</sub> concentration in the exhaust gas, so that collection of unreacted ammonia from the urea solution in the reduction catalyzer is prevented, and thereby, perfect operation of the reduction catalyzer is ensured.

Dosing proportional to the NO<sub>x</sub> mass flow in the exhaust gas can occur with the presence of a NO<sub>x</sub> sensor.

The urea incompletely reacts at low temperatures, under 160°C, with formation of side products, to ammonia and CO<sub>2</sub>. It is therefore suggested that temperature regulation take precedence over dosage regulation, so that with a dropping of the exhaust gas temperature below predetermined values in the range of the catalyzers, the supply of urea solution is completely

stopped.

The spray nozzle as well as any guide sheets are preferably integrated into the housing for the evaporator. To prevent deposition of urea crystals within the housing and the components found therein, at least the regions coming into contact with the urea solution are provided with a heat conducting, solution-drop-capturing coating to quickly evaporate and hydrolyse the droplets coming into contact with the walls.

In the figures, exemplary embodiments in accordance with the invention are schematically shown. They show:

Figure 1 an exhaust gas system for a combustion engine with  
a first exemplary embodiment,

Figure 2 a detail from Fig. 1,

Figure 3 a further exemplary embodiment,

Figure 4 and 5 a further exemplary embodiment in cross  
section and longitudinal section,

Figure 6 a further example with a detailed representations  
in A and B and

Figure 7 a fifth exemplary embodiment.

In Fig. 1, combustion engine 1 is shown with associated exhaust gas line 2. To reduce damaging material NO<sub>x</sub>, in exhaust gas line 2, reduction catalyzer 5 (SCR catalyzer) is connected in between.

Ammonia is used as a reduction agent that can be produced by reaction of urea solution 6. Urea solution 6 is found in pressurized container 7 and is converted within exhaust gas line 2, using the heat from exhaust gas 12, through evaporation and hydrolysis, into ammonia and CO<sub>2</sub>. These gases are mixed with exhaust gas 12' in SCR catalyzer 5.

For the reaction of urea solution 6, in accordance with Fig. 1, evaporator 3 and hydrolysis catalyzer 4 in exhaust gas 2 are placed in the direction of flow of exhaust gas 12 in front of the SCR catalyzer. Evaporator 3 is built in two parts, whereby both evaporator parts 3a and 3b are placed one behind the other maintaining gap 8. Evaporator parts 3a and 3b consist of heat-conducting sheeting that is formed for simultaneous formation of a flow mixer, so that within evaporator 3 vortices and radial and/or tangential flow components can be induced. Thereby, the heat transfer to the urea solution is as quick as possible and completely carried out. In addition, with the possibility of cross flows, an even distribution of the urea solution as well as the gases that arise from this can be caused over the entire cross section of evaporator 3 and hydrolysis catalyzer 4. Gap 8 between evaporator parts 3a and 3b also makes a contribution to homogenous distribution.

In Fig. 2 a example of evaporator 3' is shown in detail.

The evaporator consists of a number of characteristically longitudinally oriented channels 20 with small diameters of approximately 1 or 2 millimeters. As shown in detail with a sectional cut, channels 20 are non-linear and have diversions 21 that occur at short intervals. Walls 22 of channels 20 consist of thin sheeting that is provided with passages or borings 23 that allow partial flows from one channel to a neighboring channel. Passages 23 shown in accordance with Fig. 2 in the straight sections of channels 20 can also be provided in diversions 21, whereby a separation of a gas path at one location and the connection of gas paths on other locations can be even more effective.

With preferably catalytically coated evaporator 3' as described above, it should first be prevented that solution droplets can pass unevaporated through evaporator 3' and second that an uneven distribution of the solution continues from its entrance into evaporator 3 through the entire evaporator. Evaporators of this type can be manufactured, for example, from a rolled, profiled sheet provided with corresponding passages. /5

The reaction begun by urea hydrolysis in evaporator 3, 3' is completed in hydrolysis catalyzer 4. Hydrolysis catalyzer 4 built with a number of thin channels or in the manner of evaporator 3 contains as active components, fine particled

mixtures of metal oxides, for example, aluminum oxide with titanium oxide, silicon oxide, zirconium dioxide and/or H-zeolites, whereby the weight ratio between aluminum oxide and the other oxides can vary between 90 : 10 to 10 : 90, whereby a coating of the carrier structure occurs at a concentration from 40 - 220 g/l and preferably from 60 - 160 g/l metal oxide mixture per volume of carrier. The active component can be used at a spatial rate of over 30,000 h<sup>-1</sup> at least between 240° and 650°C.

To reduce the space needs of the arrangement, the evaporator and the hydrolysis catalyzer are preferably also manufactured as one component, as indicated in Fig. 3 with the reference number 34. Hereby, an evaporator built as a flow mixer can be used, for instance as shown in Fig. 2, whose channel walls 22 are provided with a catalytically active coating of metal oxides, as described above. A porous coating supports the hydrolysis process.

The effect of a separated or combined hydrolysis catalyzer comes to fruition when urea solution 6 is in the equipment as a fine mist, that is, in very fine droplets. Hereby, pressurized spray nozzle 9 is provided through which, through supply line 10, pressurized air and urea solution 6 are supplied. Pressurized air line 11 opens as closely as possible to urea solution container 7 in supply line 10 to create as long as possible an emulsion path, which ensures a sufficient mixing of the pressurized gas with urea solution 6. Line 11 branches from

pressurized line 11, with pressure control valve 13 for urea solution container 7 built as a pressurized container.

A very quick heating of the solution to ca. 350°C and quick hydrolysis is characteristic of quantitative conversion of urea solution into ammonia and CO<sub>2</sub> with prevention of the formation of side products. This can be favorably influenced, beside by the previously described measures, by further measures, namely by corresponding mixing of exhaust gas 12 with urea solution mist 13.

Figure 1 shows a simple form in which pressurized spray nozzle 9 is placed in the middle of straight exhaust gas line 2 and exhaust gas 12 streams around it. Solution mist 13 is directly carried along by the exhaust gas stream and placed in evaporator 3.

In accordance with Fig. 3, another arrangement is provided that allows a mixing of exhaust gas 12 with solution mist 13 before entrance into the evaporator or hydrolysis catalyzer 34. Hydrolysis catalyzer 34 is found in cylindrical housing 30, through whose front side 31, emulsifier line 10 projects with pressurized spray nozzle 9 into antechamber 32. Exhaust gas 12 moves tangentially into antechamber 32. The spin thereby induced in the exhaust gas is increased by vortex baffles 33 that are divide antechamber 32 into two regions. Exhaust gas 12 moves

into the region of antechamber 32 facing the hydrolysis catalyzer and then flows through baffles 33 into the second region of antechamber 32, in which pressurized spray nozzle 9 is found. Through the spinning motion of exhaust gas 12, the partially evaporated droplets of solution mist 13 are swirled and mixed with exhaust gas. This mixture then enters hydrolysis catalyzer 34.

In housing 31, reduction catalyzer 5 as well as oxidation catalyzer 35 that are connected one behind the other are placed after hydrolysis catalyzer 34. In addition, in housing 31, sound absorbing muffler 36 is integrated that is built as funnel-shaped exhaust pipe 36 and provided with borings 38 through which, with swings in the exhaust gas, partial streams 39 can move into expansion space 50 that can be filled, for example, with steel mesh 51. Purified exhaust gas 12 is thereby further conducted or released into the atmosphere, through again narrowed pipe section 2", whose cross section corresponds to the cross section of the entrance of exhaust gas pipe 2'. Before mixing exhaust gas 12 with urea solution 13, sound muffling can also already occur. For this antechamber 32 is fitted with a sound dampening insert.

Exhaust gas 12' mixed with ammonia and CO<sub>2</sub> moves from hydrolysis catalyzer 34 into SCR catalyzer 5 in which the NO<sub>x</sub> is reduced in a known manner.

To ensure the ability to operate of the described NO<sub>x</sub> reduction system, it is necessary to keep the SCR catalyst free of excess ammonia. Hereby, regulation 15 (Fig. 1) is provided that regulates magnetic valve 16 for a controlled dosing of urea solution supply depending not only on motor rmp's n, but also on the load on the motor. Thereby, urea supply is dosed corresponding to the need, that is, the given NO<sub>x</sub> content in the exhaust gas, so that the ammonia liberated by hydrolysis is completely consumed in the reduction process. The regulatory process is further influenced by the signals from two temperature sensors 17 and 18 that monitor the exhaust gas temperature in the region of the damaging material conversion. If one of the temperature sensors 17, 18 signals a temperature below a predetermined value, below which complete conversion of the urea solution into ammonia is not possible, the supply of urea solution 6 is stopped until the required temperature is again present in the exhaust gas system. /6

A further measure that supports perfect operation of the system is the coating of antechamber 32, which comes into contact with the urea solution, with a material that prevents the deposition of urea crystals by their prompt evaporation and hydrolysis through heat conduction and by means of an active component corresponding to Claims 9 and 10. Further, heat insulating measures for housing 30 as well as heating

possibilities for spray nozzle 9 and/or other components can also be implemented. A heating of emulsion line 10 and pressurized spray nozzle 9 prevents urea crystals from attaching especially in the nozzle.

$\text{NH}_3$  passage through the SCR catalyzer is possible through longer operation under the threshold temperature for  $\text{HC} \approx 300^\circ\text{C}$ , while, thereby, active centers for  $\text{NH}_3$  deposition are loaded. As an auxiliary measure:

- 1) the entire catalyzer construction is laid out such that also short-term motor acceleration phases (= exhaust gas temperature) heat the SCR catalyzer above the lowest required temperature necessary for HC combustion,
- 2) dosing of the urea solution is stopped by the controller until the minimum temperature for HC is achieved for driving operation.

In Figs. 4 and 5 is shown a further form of gas mixing by means of conical guide sheet 40, into whose narrow side spray nozzle 9 projects and around which exhaust gas 12 flows. Guide sheet 40 has a number of borings 41 through which the exhaust gas that flows in through line 2' into housing 31, enters inner region 42 of the guide sheet. Between the outer and inner region of guide sheet 40, there is a pressure difference  $\Delta p = p_1 - p_2$ , that causes exhaust gas flow rate  $V_a$ . Individual exhaust gas streams enter urea/atomization air cone 44 and these mix

downstream with the exhaust gas. Through the choice of the diameter and interval  $a$  of borings 41 as well as the distribution between spray nozzle 9 and hydrolysis catalyzer 34, the mixing of urea solution in the exhaust gas can be controlled.

A variant of this is shown in Fig. 6, in which an approximately conical mixing device 60 has three rows of guide slots 61 through 63 that are regularly distributed on the circumference of regions m, n, o of mixing device 60. Through guide slots 61 through 63, exhaust gas 12 obtains a spin that in first region m and in third region o increases exhaust gas streams 64 and 65 in the direction of the entrance spin, while guide sheet 62 causes a flow reversal of exhaust gas stream 66. In the first and last region m and o, respectively, inwardly oriented guide sheets 63 and 61 are oriented such that exhaust gas stream 67 retains its original direction of flow.

Through the spin reversal, a strong turbulence is caused in the region between the spray nozzle and hydrolysis catalyzer 34. This leads to mixing of the urea-solution-air mist in the exhaust gas stream. Through many spin reversals the mixing process can be strengthened.

A further variation is shown in Fig. 7 in which a funnel-shaped mixing device 70 is provided with numerous entrances 71 that have several guide sheets 72 that cause a spin on the

entering individual streams 73. Guide sheets 72 are flow-shaped, so that in inner region 74 of mixing device 70 a number of small exhaust gas vortex streams 73 flow in and cause strong turbulence that cause good mixing between the exhaust gas and the urea solution mist.

With the guide sheets, a division of the exhaust gas into numerous accelerated and/or vortexed partial streams is involved. Thereby, combinations are also used in which partial streams accelerated in accordance with Fig. 5 are inserted and other partial streams are spun corresponding to Fig. 7.

In the following the decomposition of the urea solution into NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> is more closely described using two exemplary embodiments.

#### Exemplary Embodiment 1:

In heatable quartz tube NW 35, a metal honeycomb carrier coated with a mixture of metal oxides (composition A, Table 1) and of a slotted type with cross stream generation (Fig. 2, cell distribution 150 cpsi, length 43 mm) with 18.8 ml/h urea-water solution (32.5 percent by weight) is sprayed from a displaceable micro-nozzle by means of propulsion by a pump, while a gas mixture of O<sub>2</sub> (8%), HC (200 ppm C<sub>1</sub>), SO<sub>2</sub> (20 ppm), and water vapor (5%) flows over through the catalyzer. The total spatial rate of the gas mixture (2480 l/h) is 60,000 h<sup>-1</sup>. The gas mixture flows for analysis through a FTIR long path cuvette heated to 110°C (2

m optical path length). The FTIR spectrum shows the formation of NH<sub>3</sub> (2000 ppm) and CO<sub>2</sub> (1000 ppm) in a molar ratio of 2:1 corresponding to complete hydrolysis of the urea in accordance with: CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → 2NH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> at a temperature range from 160 to 600°C. In long trials of 8 hours each, at 200, 300 and 400°C, the gas mixture after leaving the catalyzer was conducted through a 4° cooler and the sublimate at the cooler entrance and the condensate quantitatively analyzed. The sublimate consisted at all temperatures of 5-10 mg urea. Thereby, a urea conversion of ≥ 99.97% could be realized.

Comparison Example 1a:

Exemplary embodiment 1 was repeated. A free passage metal honeycomb carrier coated with a mixture of metal oxides (composition A, Table 1) and of the standard type was used with parallel channels with 200 cpsi, length 43 mm, and the experiments for catalytic urea hydrolysis were repeated under the same experimental conditions. Here, in the context of measurement exactness o the FTIR spectrometer, a NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> molar ratio of 2:1 was also observed. In contrast, in the longer trials a urea slump was observed that mirrored the slightly reduced urea conversion (200°: 96.8%, 300°: 98.4%, 400°: 99.6%).

Comparison Example 1b:

Exemplary embodiment 1 was repeated. A free passage metal honeycomb carrier of the standard type was used with parallel

channels with 200 cpsi, length 43 mm. The FTIR spectrum showed, in addition to gases NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>, the occurrence of HNCO. The urea conversion was solidly less (200°: 68%, 300°: 79%, 400°: 83%).

Comparison Examples 2-6:

The trial described in Example 1 was repeated under otherwise the same conditions with coatings with composition B-E (Table 1). In all cases a urea conversion  $\geq$  99.95% was measured.

Comparison Examples 7-11:

In a further trial series under otherwise the same conditions (trials 1-6), 2000 ppm NO was added to the feed gas mixture. While with catalysts with coatings A-C (Examples 7-9) a NO<sub>x</sub> reduction of a maximum of 10% was measured, catalysts with coatings D and E (Examples 10 and 11) showed a temperature-dependent NO reduction between 15% (300°C) and 35% (500°C).

Comparison Example 12:

For creation of exhaust gas, a 12 l six cylinder diesel motor was used with need optimized adjustment, with a diesel fuel with a sulfur percentage by weight of 0.045% and commercial motor oil. The motor was operated in a 13 step test in accordance with 88/77/EGW. The goal of the trial was a reduction in limited damaging materials of 11 g NO<sub>x</sub>/kWh, 3.5 g CO/kWh and 1.1 g HC/kWh by at least 70%. As a reduction agent, a 32.5% aqueous urea solution was sprayed with the dosage device shown in Figure 1 on

a catalyst system in accordance with Fig. 3. The following catalysts were used:

- 1) hydrolysis catalyst (34), RG 90,000 h<sup>-1</sup>; active components: metal oxide mixture with composition A (Table 1). Carrier: metal honeycomb, 150 cpsi cell distribution in accordance with Fig. 2.
- 2) SCR catalyst (5), RG 30,000 h<sup>-1</sup>; active components: VO<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> on metal honeycomb, 200 cpsi cell distribution.
- 3) oxidation catalyst (35), RG 90,000 h<sup>-1</sup>; active components: platinum on promoted and stabilized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on metal honeycomb 200 cpsi.

As a result of the exhaust gas post-treatment, the following was found: 3.2 g NO<sub>x</sub> kWh (71%), 0.9 g CO kWh (74%), 0.22 g HC/kWh (80%). Extraction of particles with hot H<sub>2</sub>O/isopropanol and gravimetric determination of urea in accordance with the xanthydrol method showed a urea slump of 2 mg/kWh. This low value shows that a urea slump cannot cause a measurable increase in particle mass. In the region of the catalyst entrance, no deposits of urea or urea decomposition products could be found. The spraying of the reduction agent urea-water occurs above a minimum exhaust gas temperature (17, 18) of 250°C with the amount for NO<sub>x</sub> decomposition at 75 equivalents urea-water.

Comparison Example 13:

The motor test stand test described in Example 12 was repeated with the following catalysts:

- 1) hydrolysis catalyst (34), RG 90,000 h<sup>-1</sup>; active components: with composition D (Table 1). Carrier: metal honeycomb, 150 cpsi cell distribution in accordance with Fig. 2.
- 2) SCR catalyst (5), RG 30,000 h<sup>-1</sup>; active components and carrier as in Example 12.
- 3) oxidation catalyst as in Example 12.

As a result of the exhaust gas post-treatment, the following was found: 3.2 g NO<sub>x</sub> kWh (71%), 0.9 g CO kWh (74%), 0.24 g HC/kWh (74%) and 0.24 g HC/kWh (22%). The urea slump was 2.5 mg/kW.H.

Active components of hydrolysis catalysts (g/l)						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	TiO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	ZnO <sub>2</sub>	H-mordenite	H-ZSM5
A	120	--	40	10.	--	--
B	90	60	10	--	--	--
C	30	110	10	--	--	--
D	70	--	--	--	70	--
E	70	--	--	--	--	70

1)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (120 m<sup>2</sup>/g).

2) Degussa P25, 50 m<sup>2</sup>/g,

3) SiO<sub>2</sub>, (170 m<sup>2</sup>/g).

Exemplary embodiments A - C corresponding to the state of technology.

Examples D and E correspond to Claim 9.

---

#### Manufacturing Example for a Hydrolysis Catalyst

A metal honeycomb carrier (Fig. 2, 150 cpsi)  $\phi$  35 mm, length 43 mm is provided with a coating by submerging in an aqueous 25 percent by weight suspension of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, -SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> (weight ratio 12 : 4 : 1, composition A) and blowing off the excess coating materials. It is dried at 120°C and calcinated for 5 hours at 700°C. The process is analogous for mixtures B-E.

#### Patent Claims

1. Device for catalytic NO<sub>x</sub> reduction in oxygen-containing exhaust gas using urea, with an reduction catalyst (5) contained in an exhaust gas line as well as a urea container (7) that is connected by means of a supply device (16, 10) with a spray nozzle (9) that can finely spray a liquid urea solution on an evaporator (3, 34) is characterized by the evaporator (3, 34) being built as a flow mixer.

2. Device in accordance with Claim 1 is characterized by the evaporator (3') being built as a flow mixer of the type that the urea solution flow is divided into a number of flow paths that with the exhaust gas experience diversions, divisions and unions.

3. Device in accordance with Claim 1 or 2 is characterized by the evaporator (3 or 3a, 3b) being built in the direction of flow as two or more pieces, whereby between two partial evaporators (3a, 3b) placed one behind another, a gap (8) is provided.

4. Device in accordance with one of the previous Claims is by the evaporator (3, 3', 34) consisting of metal and consisting of a number of channels (20) characteristically extending in the direction of flow that are connected (23) to one another within the evaporator with flow technology.

5. Device in accordance with Claim 4 is characterized by the channels (20) in the evaporator (3') having diversions (21) and by passages (23) being provided in the channel walls that allow partial flows oriented perpendicular to the direction of the main flow.

6. Device in accordance with Claim 4 or 5 is characterized by the channels (20) in the evaporator (3') as well as the passages (23) having a diameter in the millimeter range, especially less than 2 mm.

7. Device in accordance with one of the previous Claims is characterized by the channel walls (22) in the evaporator (3') having an open pored coating with finely particled, inorganic oxides.

8. Device in accordance with one of the previous Claims is characterized by the evaporator being built as a hydrolysis catalyster (34).

9. Device in accordance with Claim 7 or 8 is characterized by the coating on the carrier structure (34) occurring with a mixture of aluminum oxide with titanium oxide, silicon oxide, zirconium dioxide and/or H-zeolites, whereby the weight ratio between aluminum oxide and the other oxides can vary from 90 : 10 to 10: 90.

10. Device in accordance with Claim 9 is characterized by the coating on the carrier structure (34) occurring at a concentration from 40 - 220 g/l and preferably at 60 - 160 g/l metal oxide mixture per volume carrier.

11. Device in accordance with Claim 9 is characterized by the coating on the carrier structure (34) occurring with H-zeolite-containing mixed oxides to be able to reduce the volume of the SCR catalyster (5) by 10 - 30%.

12. Device in accordance with one of the previous Claims is characterized by the evaporator (3) and/or the hydrolysis catalyster (34) being placed in the exhaust gas line (2) in the

direction of flow in front of the reduction catalyzer (5) and being able to have the exhaust gas flow through and optionally also around it.

13. Device in accordance with Claim 9 is characterized by, in the direction of flow of the exhaust gas (12), an oxidation catalyzer (35) being placed after the reduction catalyzer (5).

14. Device in accordance with Claim 10 is characterized by the reduction catalyzer (5) and optionally the oxidation catalyzer (35) as well as a sound absorbing muffler (35) being integrated into housing (30) for the evaporator (34).

15. Device in accordance with one of the previous Claims is characterized by the evaporator (3) and/or hydrolysis catalyzer (34) being placed in the exhaust gas line (2) whose cross section is filled and by on the inflow side, in front of the evaporator guide sheets (33) being provided with which, through corresponding conduction of the exhaust gas stream, the distribution of the urea solution mist (13) can be influenced before entrance into the evaporator.

16. Device in accordance with one of the previous Claims is characterized by the spray nozzle being a pressurized spray nozzle (9) that is connected through a supply line (10) and a dosing valve (16) with a urea container (7) and by the necessary pressurized line (11) opening into the supply line (10) as close as possible to the urea container.

17. Device in accordance with Claim 13 is characterized by a magnetic valve (16) that is controlled by pulse width modulation being provided for dosing the urea solution.

18. Device in accordance with Claim 14 is characterized by the magnetic valve (16) for the urea solution being regulated depending on the load and the rpm's of the combustion engine emitting the exhaust gas and optionally by a NO<sub>x</sub> sensor. /10

19. Device in accordance with Claim 14 is characterized by means (15, 17, 18) being provided with which the urea solution supply can be interrupted when the exhaust gas temperature in the region of the evaporator or hydrolysis catalyzer (3, 34) goes below a predetermined temperature.

20. Device in accordance with one of the previous Claims is characterized by the spray nozzle (9) being integrated into the housing (30) for the evaporator (3) and/or hydrolysis exhaust gas (34) and by the housing inner walls, at least in the regions coming into contact with urea solution, being coated with an open pored coating, preferably made of inorganic oxides.

21. Device in accordance with one of the previous Claims is characterized by mixing devices (33, 40, 60, 70) being provided with which the exhaust gas (12) before its mixing with the urea solution mist (13, 44) is divided into numerous partial streams (43, 64, 65, 73) and by through the pressure difference, the partial streams (43) experiencing an acceleration or through

guide sheets (62, 63, 72) a diversion or vortexing of the partial streams (66, 73) occurring.

22. Device in accordance with one of the previous Claims is characterized by the catalyzers (34, 5, 35) being heat insulated by means of an air gap (53).